

LOW REFLECTION GLASS SHEET AND LOW REFLECTION LAMINATED GLASS SHEET FOR AUTOMOBILE USING THAT GLASS SHEET

Publication number: JP2000290044

Publication date: 2000-10-17

Inventor: OGINO ETSUO; MORI KENJI; ARAI DAISUKE

Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Classification:

- international: B60J1/00; C03C17/34; C03C27/12; G02B1/11;
B60J1/00; C03C17/34; C03C27/12; G02B1/10; (IPC1-
7): C03C17/34; B60J1/00; C03C27/12; G02B1/11

- european:

Application number: JP19990095063 19990401

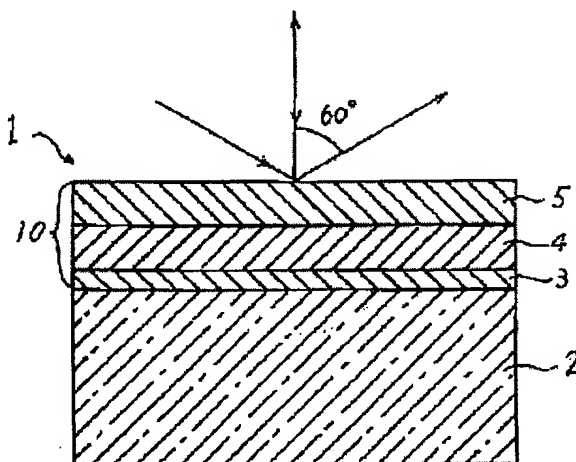
Priority number(s): JP19990095063 19990401

Report a data error here

Abstract of JP2000290044

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low reflection glass sheet which has an antireflection function for oblique incident light and which can decrease reflection not only on the surface but on the rear surface.

SOLUTION: This low reflection glass sheet has a low reflection film 10 formed by successively laminating a light-absorbing film 3, high refractive index film 4, and low refractive index film 5 on one principal plane of a glass sheet. The light-absorbing film consists of a metal compd. The refractive index n_H and the geometric film thickness d_H of the high refractive index film range 2.0 to 2.5 and 60 to 150 nm, respectively. The refractive index n_L and the geometric film thickness d_L of the low refractive index film are 1.44 to 1.48 and 85 to 110 nm, respectively. Thus, the obtd. glass sheet shows decrease in the reflectance for visible rays for incident light in the perpendicular direction and oblique direction of the sheet.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290044

(P2000-290044A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	Z 2 K 0 0 9
B 6 0 J 1/00		B 6 0 J 1/00	H 4 G 0 5 9
C 0 3 C 27/12		C 0 3 C 27/12	F 4 G 0 6 1
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 1/10	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-95063

(22) 出願日 平成11年4月1日 (1999. 4. 1)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 荻野 悦男

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 森 健次

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

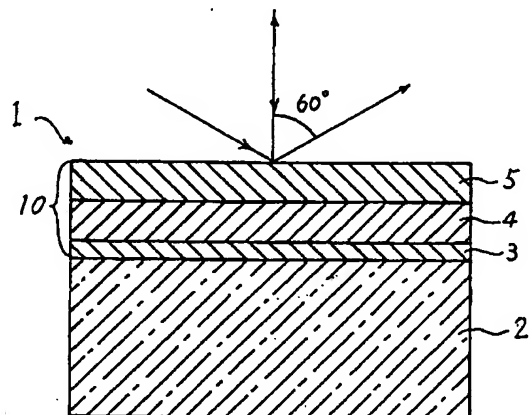
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低反射ガラス板およびそれを用いた車両用低反射合わせガラス板

(57) 【要約】

【課題】 斜め入射光に対する反射防止機能を有し、さらにその表面のみならず裏面からの反射をも低減しうる低反射ガラス板を提供することにある。

【解決手段】 ガラス板の一方の主面上に、光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜を有する低反射ガラス板において、前記光吸収膜は金属化合物よりなり、前記高屈折率膜はその屈折率 n_H と幾何学的膜厚 d_H が、 $n_H = 2.0 \sim 2.5$ 、 $d_H = 60 \sim 150 \text{ nm}$ であり、前記低屈折率膜はその屈折率 n_L と幾何学的膜厚 d_L が、 $n_L = 1.44 \sim 1.48$ 、 $d_L = 85 \sim 110 \text{ nm}$ とした低反射ガラス板であり、垂直入射光および斜め入射光に対する可視光反射率を低減させた低反射ガラス板である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス板の一方の主面上に、光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜を有する低反射ガラス板において、前記光吸収膜は金属化合物よりなり、前記高屈折率膜はその屈折率 n_h と幾何学的膜厚 d_h が、

$n_h = 2.0 \sim 2.5$ 、 $d_h = 60 \sim 150 \text{ nm}$ であり、前記低屈折率膜はその屈折率 n_l と幾何学的膜厚 d_l が、 $n_l = 1.44 \sim 1.48$ 、 $d_l = 85 \sim 110 \text{ nm}$ とし、前記低反射膜面側からの垂直入射光に対する可視光反射率が5%以下であり、前記低反射膜面側の60°入射光（垂直を0°としたときの角度）に対する可視光反射率が12%以下であり、前記ガラス板側からの垂直入射光に対する可視光反射率が10%以下であることを特徴とする低反射ガラス板。

【請求項2】 請求項1に記載の低反射ガラス板において、

前記光吸収膜の複素屈折率を $N_1 = n_1 - i \cdot k_1$ （ n_1 は屈折率の実数部、 k_1 は屈折率の虚数部で消衰係数を表わす）と表記したとき、波長550nmにおける n_1 と k_1 が、

1.6 ≤ n_1 ≤ 3.5、

0.3 ≤ k_1 ≤ 2.0、

でありかつ、前記光吸収膜の幾何学的な膜厚 d_1 が、 $3 \text{ nm} \leq d_1 \leq 20 \text{ nm}$ である低反射ガラス板。

【請求項3】 請求項1または2に記載の低反射ガラス板において、

前記光吸収膜は、NiSiON（ニッケルシリサイドの酸化化物）、SiC（炭化珪素）、SiCON（炭化珪素の酸化化物）、およびTi、Zr、Hf、Ta、Nbの窒化物あるいは酸化化物のうちのいずれかの材料を主成分とする低反射ガラス板。

【請求項4】 請求項1から3いずれかに記載の低反射ガラス板において、前記低反射ガラス板の可視光透過率が70%以上である低反射ガラス板。

【請求項5】 請求項1から3いずれかに記載の低反射ガラス板において、前記光吸収膜と前記高屈折率膜の間に、さらに酸素遮断性能を有する膜を設けた低反射ガラス板。

【請求項6】 請求項5に記載の低反射ガラス板において、前記ガラス板と前記光吸収膜の間に、さらに酸素遮断性能を有する膜を設けた低反射ガラス板。

【請求項7】 請求項5または6に記載の低反射ガラス板において、前記酸素遮断性能を有する膜は、主成分として窒化珪素からなる、あるいは $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と表わされる酸化珪素からなり、前記Xの値が $0.6 \leq X < 1.0$ である低反射ガラス板。

【請求項8】 請求項1から3いずれかに記載の低反射

ガラス板において、

前記高屈折率膜は、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化錫から選ばれた材料を少なくとも1種以上を主成分とする膜である低反射ガラス板。

【請求項9】 請求項1から3いずれかに記載の低反射ガラス板において、

前記低屈折率膜は、酸化珪素を主成分とする膜である低反射ガラス板。

【請求項10】 請求項1から9いずれかに記載の低反射ガラス板の他方の面と、前記ガラス板と別の透明ガラス板を、熱可塑性樹脂製中間膜で接着した車両用低反射合わせガラス板であって、

該合わせガラス板の可視光透過率が70%以上であり、低反射膜の形成面を車両の室内側とすることを特徴とする車両用低反射合わせガラス板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低反射ガラス板に関し、特に斜め入射光に対する反射防止も考慮された低反射ガラス板であり、さらに曲げ加工や強化加工にも適用される低反射ガラス板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光学部品やCRTの表面、ディスプレイ用フィルターの表面反射を低減するために、数多くの反射防止膜の提案がなされている。

【0003】その1つの解決手段として、光学薄膜を利用した反射防止膜がある。この反射防止膜に関しては、多くの解説書（例えば、吉田貞史、矢嶋弘義 共著：

「薄膜・光デバイス」、(1994)、東京大学出版会、H.A. Macleod: "Thin-Film Optical Filters, 2nd Edition", Adam Hilger Ltd, Bristol, T.J. Coutts Edited: "ACTIVE AND PASSIVE THIN FILM DEVICES", p334-p344, (1978), ACADEMIC PRESS, H.K. PULKER: "Coatings on Glass", p399-p407, (1984), ELSEVIER,) や、ハンドブック（例えば、「薄膜ハンドブック」、p818～、オーム社）によって説明がなされている。

【0004】さらに光学多層膜において、吸収膜として金属膜を含む場合についても、上述した「薄膜・光デバイス」や「薄膜ハンドブック」で解説されている。

【0005】ところで、特開平9-156964号には、CRTなどにおける反射防止技術として、基体上に光吸収膜とシリカ膜の2層膜からなる光吸収性反射防止体が開示されている。詳しくは、光吸収膜の幾何学的膜厚が5～25nmで、シリカ膜の幾何学的膜厚が70～110nmとしている。さらに、光吸収膜は、チタン、ジルコニウム、およびハフニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の窒化物を主成分とする膜であることが示されている。

【0006】さらに第2発明として、基体上に光吸収膜と、高屈折率膜と、シリカ膜の3層膜からなる光吸収性

反射防止体が開示されている。詳しくは、光吸収膜の幾何学的膜厚が15~25nm、高屈折率膜の幾何学的膜厚が10~40nmで、かつシリカ膜の幾何学的膜厚が50~90nmとしている。

【0007】上述の特開平9-156964号にはさらに、上述の光吸収膜とシリカ膜との間に、酸化バリア層と称して、幾何学的膜厚が1~20nmの金属または金属窒化物を主成分とする層を設けることが示されている。具体的には、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、アルミニウム、インジウム、スズ、およびシリコンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を主成分とする膜、またはこれらの窒化物を主成分とする膜、あるいはチタン、ジルコニウム、およびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を主成分とする膜が示されている。特に、シリコンまたはシリコンの窒化物を主成分とする膜が好ましいとされている。

【0008】同じく、CRTなどにおける反射防止技術として、特開平10-96801号や特開平10-230558号にも、特開平9-156964号と同様の技術が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一方、自動車などの車両用に用いられる窓ガラスにおいても、低反射機能が求められている。特に自動車のウインドシールドガラスは、その構成上ダッシュボードが写り込むことになる。この写り込みは、ドライバーにとって、窓ガラスを通じて外界からの情報を認知する際のノイズとなる。日射光線が強いときはなおさら、この写り込みが顕著になる。

【0010】また、デザイン上や空気力学上の要請により、ウインドシールドガラスは、さらに傾斜して取り付けられるようになってきている。したがって、ダッシュボードの写り込みの影響は、ますますその度合を増してきている。

【0011】特に夜間において、ダッシュボードの計器類や、ダッシュボードの周辺に設けられるカーナビゲーション装置などからの光の写り込みは、ドライバーにとって非常に目障りになる。

【0012】さらに、ヘッドアップディスプレイ装置(HUD)を装着した自動車でも、表示すべき情報以外に写り込みがあると、その視認性を低下させることになる。

【0013】自動車などの車両用に用いられる窓ガラスなどの透明基体において、低反射機能を付与するため、光学薄膜による反射防止膜を形成するとき、以下のような問題点がでてくる。

【0014】すなわち、上述した解説書等で述べられている反射防止膜は、透明体表面と垂直入射光に関する反射防止を主として論じられている。斜め入射光に対する

反射防止や、透明体が板状であるときの裏面からの反射を防止する機能に関しても、考慮された総合的な反射防止膜については、なにも説明はされていない。

【0015】まず、特に自動車のウインドシールドガラスでは、その構成上、斜め入射光に対する反射防止機能が重要になってくる。上述の「薄膜ハンドブック」のp821には、「反射防止膜の選択にあたっては、反射率の入射角依存性も考慮しなければならない。一般に多層膜になるほど小さい入射角度で反射率が増大し始めるため、多層反射防止膜を用いる場合に注意が必要である。」との指摘がなされている。しかしながら、具体的な解決方法等はなにも示されていない。

【0016】つぎに、透明体裏面からの反射を低減する反射防止膜を考えることにする。 $n_s = 1.52$ のガラス板では、その表面と裏面においてそれぞれ約4%の反射が生じる。表面における反射については上述した反射防止膜で、反射を防ぐことができる。しかし、裏面からの反射光を低減することを考えた場合、上述した反射防止膜のみでは、例えば光学薄膜の設計を変更したところで、それを達成することは不可能である。なぜなら、上述した反射防止膜は、基本的に透明体である誘電体よりなる光学薄膜だからである。

【0017】そこで、光学多層膜において吸収膜を含む場合について検討してみる。このとき、可視光透過率を問わなければ、金属膜を吸収膜として利用することができる。しかし、自動車のウインドシールドガラスなどの用途では、ある一定以上の可視光透過率を有することが求められることがある。

【0018】このような場合では、金属膜は吸収能が大きすぎるため、可視光透過率が小さくなりすぎるので、吸収膜として利用することができない。もし金属膜で可視光透過率を満足しようとする、非常に薄い膜厚となり、連続膜として形成できるか不明である。またこのような膜では、耐食性などの耐久性の観点からも問題がある。特に自動車や建築の用途では、耐久性の問題は重要である。

【0019】上述の特開平9-156964号では、光吸収膜として、チタン、ジルコニウム、およびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の窒化物を主成分とする膜であることが示されている。

【0020】さらに、上述の特開平10-96801号でも、光吸収膜として、金を含有する膜、金膜、金を50重量%以上含む合金膜、該合金の窒化物膜、該合金の酸窒化物膜、該合金の炭化物膜または該合金の炭窒化物膜や、銅を含有する膜、銅膜、銅窒化物膜、銅酸窒化物膜、銅炭化物膜、銅炭窒化物膜、銅を50重量%以上含む合金膜、該合金の窒化物膜、該合金の酸窒化物膜、該合金の炭化物膜または該合金の炭窒化物膜が示されている。

【0021】しかしながら、上述した特開平9-156

964号、特開平10-96801号や特開平10-230558号に開示された技術は、主としてCRTなどにおける反射防止技術であって、垂直方向からの入射光の反射防止を目的としていると考えられ、斜め入射光に関する反射防止についてはなにも触れられていない。

【0022】また自動車用の窓ガラスは、通常曲げ加工や合わせ加工が施されて適用されている。まずガラス板に反射防止膜を形成し、その後これらの加工を施すとき、反射防止膜は加熱工程を経ることになる。したがって、反射防止膜には、耐熱性が求められることになる。

【0023】以上述べたような課題を解決するために、本発明の目的としては、板状透明体であるガラス板において、裏面からの反射を吸収し低減する光吸収膜と、高屈折率膜および低屈折率膜からなる光学多層膜とを組み合わせることによって、垂直入射光のみならず、斜め入射光に対する反射防止機能をも有する低反射ガラス板を提供することにある。

【0024】また、耐熱性についても考慮された反射防止膜を有する低反射ガラス板を提供することにある。

【0025】さらにこれら低反射ガラス板を用いた自動車用低反射ガラス板を提供することでもある。

【0026】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、請求項1として、ガラス板の一方の主面上に、光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜を有する低反射ガラス板において、前記光吸収膜は金属化合物よりなり、前記高屈折率膜はその屈折率 n_H と幾何学的膜厚 d_H が、 $n_H=2.0\sim 2.5$ 、 $d_H=60\sim 150\text{nm}$ であり、前記低屈折率膜はその屈折率 n_L と幾何学的膜厚 d_L が、 $n_L=1.44\sim 1.48$ 、 $d_L=85\sim 110\text{nm}$ とし、前記低反射膜面側からの垂直入射光に対する可視光反射率が5%以下であり、前記低反射膜面側からの60°入射光（垂直を0°としたときの角度）に対する可視光反射率が12%以下であり、前記ガラス板側からの垂直入射光に対する可視光反射率が10%以下であることを特徴とする低反射ガラス板である。

【0027】また請求項2として、請求項1に記載の低反射ガラス板において、前記光吸収膜の複素屈折率を $N_1=n_1-i\cdot k_1$ （ n_1 は屈折率の実数部、 k_1 は屈折率の虚数部で消衰係数を表わす）と表記したとき、波長500nmにおける n_1 と k_1 が、

$1.6\leq n_1\leq 3.5$ 、

$0.3\leq k_1\leq 2.0$ 、

でありかつ、前記光吸収膜の幾何学的な膜厚 d_1 が、

$3\text{nm}\leq d_1\leq 20\text{nm}$ 、

である低反射ガラス板である。

【0028】さらに請求項3として、請求項1または2に記載の低反射ガラス板において、前記光吸収膜は、NiSiON（ニッケルシリサイドの酸窒化物）、SiC（炭化珪素）、SiCON（炭化珪素の酸窒化物）、お

よびTi、Zr、Ta、Nbの窒化物あるいは酸窒化物のうちのいずれかの材料を主成分とする低反射ガラス板である。

【0029】また請求項4として、請求項1から3いずれかに記載の低反射ガラス板において、前記低反射ガラス板の可視光透過率が70%以上である低反射ガラス板である。

【0030】さらに請求項5として、請求項1から3いずれかに記載の低反射ガラス板において、前記光吸収膜と前記高屈折率膜の間に、さらに酸素遮断性能を有する膜を設けた低反射ガラス板である。

【0031】また請求項6として、請求項5に記載の低反射ガラス板において、前記ガラス板と前記光吸収膜の間に、さらに酸素遮断性能を有する膜を設けた低反射ガラス板である。

【0032】さらに請求項7として、請求項5または6に記載の低反射ガラス板において、前記酸素遮断性能を有する膜は、主成分として窒化珪素からなる、あるいは $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ と表わされる酸窒化珪素からなり、前記Xの値が $0.6\leq X<1.0$ である低反射ガラス板である。

【0033】また請求項8として、請求項1から3いずれかに記載の低反射ガラス板において、前記高屈折率膜は、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化錫から選ばれた材料を少なくとも1種以上を主成分とする膜である低反射ガラス板である。

【0034】さらに請求項9として、請求項1から3いずれかに記載の低反射ガラス板において、前記低屈折率膜は、酸化珪素を主成分とする膜である低反射ガラス板である。

【0035】また以上の低反射ガラス板を用いた合わせガラス板として、請求項1から9いずれかに記載の低反射ガラス板の他方の面と、前記ガラス板と別の透明ガラス板を、熱可塑性樹脂製中間膜で接着した車両用低反射合わせガラス板であって、該合わせガラス板の可視光透過率が70%以上であり、低反射膜の形成面を車両の室内側とすることを特徴とする車両用低反射合わせガラス板である。

【0036】まず光吸収膜としては、適度な可視光透過率を有しかつ耐久性が求められるので、金属ではなく、金属化合物が適切である。具体的な材料としては、NiSiON（ニッケルシリサイドの酸窒化物）、SiC（炭化珪素）、SiCON（炭化珪素の酸窒化物）、およびTi、Zr、Hf、Ta、Nbの窒化物あるいは酸窒化物などが例示できる。

【0037】上述したTi、Zr、Hf、Ta、Nbなどの遷移金属の窒化物あるいは酸窒化物よりなる薄膜は、金属膜のような強い吸収がなく、請求項2に記載した光学定数の範囲に入る材料である。またそれらは、優れた耐久性、耐熱性を有するので好ましい材料である。

【0038】つぎに高屈折率膜は、 $n_H = 2.0 \sim 2.5$ の屈折率を有する材料であればよい。具体的には、 $n = 2.0 \sim 2.5$ の屈折率を有する材料としては、 TiO_2 (2.0)、 Nd_2O_3 (2.1)、 ZrO_2 (2.1)、 CeO_2 (2.2)、 TiO_2 (2.2~2.7)、 ZnS (2.35)、 Ta_2O_5 (2.1)、 Nb_2O_5 (2.2)、 SnO_2 (2.0)などが挙げられる。特に TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 は、優れた耐久性あるいは耐熱性の点で好ましく用いられる。

【0039】さらに低屈折率膜は、 $n_L < 1.5$ の屈折率を有する材料であればよい。さらに $n_L = 1.44 \sim 1.48$ の屈折率を有する材料が好ましい。具体的には、 $n < 1.5$ の材料としては、 MgF_2 (1.38)、 SiO_2 (1.46)などが挙げられ、耐久性や耐擦傷性の観点で SiO_2 が好ましい。

【0040】また、酸素遮断性能を有する膜は、 $SiNxO_y$ と表わされる窒化珪素あるいは酸素窒化珪素を主成分とする膜が好ましい。

【0041】なお上述した特開平9-156964号や特開平10-96801号では、光吸収膜とシリカ膜との間に、酸化バリア層と称して、幾何学的膜厚が1~20nmの Si または $SiNx$ の層が設けられている。このバリア層に関する説明では、このバリア層は光学的には意味を持たないとされている。そのためその幾何学的膜厚は、1~20nmとされ、特に約5nm以下にすべきとしている。

【0042】しかし本発明における酸素遮断膜では、後述の実施例より明らかなように、その幾何学的膜厚は6nm以上であり、50nm以上であっても差し支えない。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(第1実施形態) まず本発明の第1実施形態は、実質的にガラス板上に光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜で構成される低反射ガラス板である。

【0044】(実施例1) 図1を参照して、第1実施形態を説明する。まずガラス基板2として、フロート法によって製造された通常の組成のソーダライムガラス基板を準備した。このガラス基板を通常の手法で洗浄乾燥して、以下の実施例や比較例に供した。

【0045】まず、光吸収層3を形成する。前記ガラス基板2を、複数のチャンバーを有するインライン型マグネトロンスパッタリング装置内に、ホルダーを介してセットする。つぎに、チャンバー内をロータリーポンプと、クライオポンプあるいはターボポンプを用いて、 10^{-4} Torrまで排気する。つづいて、 $NiSi$ 合金ターゲット*

* ットを用い、 O_2 と N_2 の混合ガスをチャンバー内に導入し3mmTorrのガス圧で、反応性スパッタリングにより $NiSiON$ 膜を形成した。

【0046】つぎに高屈折率膜4を形成する。光吸収層の形成された前記基板を、前記スパッタリング装置の別のチャンバーで、 Ti 金属ターゲットを用い、 O_2 ガスをチャンバー内に導入し3mmTorrのガス圧で、反応性スパッタリングにより TiO_2 膜を形成した。

【0047】さらに低屈折率膜5を形成する。高屈折率膜の形成された前記基板を、前記スパッタリング装置のさらに別のチャンバーで、 Si 金属ターゲットを用い、 O_2 ガスをチャンバー内に導入し3mmTorrのガス圧で、反応性スパッタリングにより SiO_2 膜を形成した。

【0048】このようにして、ガラス板の一方の主面上に、光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜10を有する低反射ガラス板1を作製した(図1参照)。なお、各膜の膜厚は、表1に示したとおりである。

【0049】なお、上述した各膜は、反応性スパッタリングによって作製しているため、その膜中に導入されたガスを含んでいる。

【0050】(実施例2~6) 実施例2は、実施例1と同様の膜構成で、各膜の膜厚を変化させた例である。または、実施例3と4は、高屈折率膜として、 Ta 金属ターゲットを用い、 O_2 ガスをチャンバー内に導入し3mmTorrのガス圧で、反応性スパッタリングにより Ta_2O_5 膜を形成した例である。その他の膜は、実施例1と同様である。

【0051】さらに、実施例5と6は、高屈折率膜として、 Sn 金属ターゲットを用い、 O_2 ガスをチャンバー内に導入し3mmTorrのガス圧で、反応性スパッタリングにより SnO_2 膜を形成した例である。その他の膜は、実施例1と同様である。以上のようにして低反射ガラス板を作製した。それぞれの実施例における各膜の膜厚は、表1に示したとおりである。なお表中のMFLは、緑色を有するフロートガラス板のことを表わす。

【0052】なお実施例1~6において、光吸収膜である $NiSiON$ 膜の n_1 、 k_1 は、それぞれ1.81、0.48であった。また上記実施例1~6の各膜形成にあたっては、反応に必要なガス雰囲気ですパッタリングを行ったが、必要に応じて Ar ガスを混合することも可能である。この場合、その膜中には Ar ガスも含むことになる。

【0053】

【表1】

実施例	膜構成				
	低屈折率膜 (nm)	高屈折率膜 (nm)	(遮断膜) (nm)	光吸収膜 (nm)	(遮断膜)/ガラス基板 (nm) (板厚 mm)

1	SiO ₂ / TiO ₂ / -- / NiSiON / -- / MFL
	95.9 / 96.6 / -- / 14.3 / -- / 4.2
2	SiO ₂ / TiO ₂ / -- / NiSiON / -- / MFL
	99.3 / 93.3 / -- / 6.0 / -- / 4.2
3	SiO ₂ / Ta ₂ O ₅ / -- / NiSiON / -- / MFL
	94.2 / 93.0 / -- / 12.4 / -- / 4.2
4	SiO ₂ / Ta ₂ O ₅ / -- / NiSiON / -- / MFL
	88.9 / 95.1 / -- / 10.3 / -- / 4.2
5	SiO ₂ / SnO ₂ / -- / NiSiON / -- / MFL
	96.2 / 97.2 / -- / 12.1 / -- / 4.2
6	SiO ₂ / SnO ₂ / -- / NiSiON / -- / MFL
	88.9 / 99.6 / -- / 9.8 / -- / 4.2

MFL: 緑色フロートガラス

【0054】以上のようにして作製したガラス基板の光学特性を、表2に示す。なおガラス基板MFL4.2の可視光透過率は、80.6%である。光学特性の測定は、積分球付き可視域分光光度計で透過スペクトルあるいは反射スペクトルを測定し、JIS R 3016の算出方法に基づいて可視光透過率および可視光反射率を*

*算出した。なお、斜め入射光に対する反射防止機能の評価を、膜面側の60°入射光（垂直を0°としたときの角度）の反射率によって行った。

【0055】

【表2】

実施例	透過率 Tvis(%)	膜面側反射率 Rfvis(%)0°	膜面側反射率 Rfvis(%)60°	ガラス面側反射率 Rqvis(%)0°
1	74.8	4.0	8.9	6.9
2	76.0	4.1	9.2	6.7
3	75.9	3.9	8.8	6.6
4	77.3	3.7	9.3	5.9
5	76.1	3.9	8.5	6.5
6	77.6	3.5	9.1	5.6

*Tvis(%): 可視光透過率、

Rfvis(%)0°: 膜面側の垂直入射光の可視光反射率、

Rfvis(%)60°: 膜面側の60°入射光の可視光反射率、

Rqvis(%)0°: ガラス面側の垂直入射光の可視光反射率、

【0056】表2より明らかなように、本発明の第1実施形態である実施例1～6の低反射ガラス板は、いずれも可視光透過率が74%以上であり、さらに低反射膜面側からの垂直入射光に対する可視光反射率が4%以下であり、前記低反射膜面側からの60°入射光に対する可視光反射率が10%以下であり、前記ガラス板側からの垂直入射光に対する可視光反射率が7%以下である。

【0057】以上のように、本発明の第1実施形態の低反射ガラス板は、優れた可視光透過率を有しながら、垂直入射光に対する反射防止機能のみならず、斜め入射光に対しても反射防止機能を有した低反射ガラス板である。

【0058】（第2実施形態）まず本発明の第2実施形

態は、ガラス基板上に光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜で構成される低反射ガラス板において、光吸収膜と高屈折率膜の間に酸素遮断膜を設けたものである（図2参照）。

【0059】（実施例7～13）図2を参照して、第2実施形態を説明する。基本的な作製方法は、第1実施形態に準じる。ガラス基板2には、通常のソーダライム組成のフロート性能によるガラス板（FLと表わす）および上述のMFLを用いた。光吸収膜3としては、NiSiON膜のほかに、SiC膜、SiCON膜、およびTiN膜を形成した。さらに、酸素遮断膜6としては、SiN膜を形成した。

【0060】光吸収膜3としてのSiC膜は、SiCセ

* 加熱を想定して、得られた低反射ガラス板の耐熱性を調べるために、低反射ガラス板を焼成炉で630℃で10分間、焼成した。なお、ソーダライムガラス板の曲げ加工や強化加工は、約600℃以上に加熱して行われている。以上のようにして低反射ガラス板20を作製した。

【0064】なお実施例7～15において、光吸収膜であるNiSiON膜、SiC膜、SiCON膜、およびTiN膜をの n_1 、 k_1 は、表3に示したようであった。また、それぞれの実施例における各膜の膜厚は、表4に示したとおりである。

【表3】

光吸收膜	n_1	k_1
NISSION膜	1.81、	0.48
SIC膜	3.42、	0.46
SICON膜	2.93、	1.69
TIN膜	2.36、	1.52

【0066】

【表4】

【0063】さらに、曲げ加工や強化加工などにおける*

実 施 例	膜構成					
	低屈折率膜 (nm)	/高屈折率膜 (nm)	/(遮断膜) (nm)	/光吸収膜 (nm)	/(遮断膜) (nm)	/ガラス基板 (板厚 mm)
7	SiO ₂ 99.5	/ TiO ₂ / 96.5	/ SiN / 7.5	/ NiSiON / 16.8	/ -- / --	/ FL / 3.0
8	SiO ₂ 93.1	/ TiO ₂ / 80.6	/ SiN / 8.5	/ SiC / 6.3	/ -- / --	/ FL / 3.0
9	SiO ₂ 92.2	/ TiO ₂ / 68.3	/ SiN / 13.4	/ SiCON / 15.2	/ -- / --	/ FL / 3.0
10	SiO ₂ 99.3	/ TiO ₂ / 92.7	/ SiN / 17.3	/ TiN / 5.2	/ -- / --	/ FL / 3.0
11	SiO ₂ 99.1	/ TiO ₂ / 94.6	/ SiN / 8.0	/ NiSiON / 12.8	/ -- / --	/ MFL / 4.2
12	SiO ₂ 95.6	/ Ta ₂ O ₅ / 93.7	/ SiN / 6.4	/ NiSiON / 7.0	/ -- / --	/ MFL / 4.2
13	SiO ₂ 105.5	/ Ta ₂ O ₅ / 94.6	/ SiN / 30.5	/ NiSiON / 10.3	/ -- / --	/ MFL / 4.2

【0067】以上のようにして作製した低反射ガラス板の光学特性を、表5に示す。なおガラス基板FL3.0の可視光透過率は、89.8%である。

※【0068】

【表5】

✕

実	透過率	膜面側反射率	ガラス面側反射率
0.98	0.76	0.01	0.04

施 例	13	14		
	Tvis(%)	Rfvis(%)0°	Rfvis(%)60°	Rqvis(%)0°
7	76.0	4.0	9.2	8.4
8	80.7	4.0	9.5	8.3
9	84.0	4.2	10.4	6.9
10	72.0	4.0	9.1	9.0
11	75.3	4.2	9.0	6.6
12	75.8	4.1	8.9	6.8
13	76.7	4.0	8.9	6.0

【0069】表4より明らかなように、本発明の第2実施形態である実施例7～13の低反射ガラス板は、いずれも可視光透過率が72%以上であり、さらに低反射膜面側からの垂直入射光に対する可視光反射率が4%以下であり、前記低反射膜面側からの60°入射光に対する可視光反射率が11%以下であり、前記ガラス板側からの垂直入射光に対する可視光反射率が9%以下である。

【0070】以上のように、本発明の第2実施形態の低反射ガラス板は、優れた可視光透過率を有しながら、垂直入射光に対する反射防止機能のみならず、斜め入射光に対しても反射防止機能を有した低反射ガラス板である。またさらに、耐熱性をも兼ね備えた低反射ガラス板である。酸素遮断膜6を、光吸収膜3と高屈折率膜4の間に設けているので、低反射ガラス板が加熱されたときや、高屈折率膜4および低屈折率膜5を形成する際に、雰囲気からの酸素を遮断することができる。

【0071】（第3実施形態）まず本発明の第3実施形*

*態は、上述の第2実施形態において、ガラス基板2と光吸収膜3の間に、さらに酸素遮断膜6を設けたものである（図3参照）。

【0072】（実施例14～15）図3を参照して、第3実施形態を説明する。基本的な作製方法は、第2実施形態に準じる。ガラス基板2と光吸収膜3の間に設けた酸素遮断膜6としてのSiN膜は、第2実施形態で述べた方法と同様である。まず、ガラス基板上2に酸素遮断膜6、光吸収膜3、酸素遮断膜6、高屈折率膜4、および低屈折率膜5を順次積層し、低反射膜10を形成し、低反射ガラス板30を作製した。やはり低反射ガラス板30の耐熱性を調べるために、低反射ガラス板30を焼成炉で630℃で10分間、焼成した。低反射膜の各構成および膜厚を表6に、その光学特性を表7に示す。

【0073】

【表6】

実 施 例	膜構成					
	低屈折率膜 (nm)	高屈折率膜 (nm)	(遮断膜) (nm)	光吸収膜 (nm)	(遮断膜) (nm)	ガラス基板 (板厚 mm)
14	SiO ₂ 99.9	Ta ₂ O ₅ 149.2	SiN 42.8	NiSiON 14.9	SiN 28.5	MFL 4.2
15	SiO ₂ 104.9	Ta ₂ O ₅ 104.7	SiN 13.3	NiSiON 11.4	SiN 54.6	MFL 4.2

【0074】

※ ※【表7】

実 施 例	透過率 Tvis(%)	膜面側反射率		ガラス面側反射率
	Tvis(%)	Rfvis(%)0°	Rfvis(%)60°	Rqvis(%)0°
14	75.4	4.0	9.0	5.3
15	76.3	4.0	9.0	6.3

【0075】表6より明らかなように、本発明の第3実施形態である実施例14～15の低反射ガラス板は、いずれも可視光透過率が75%以上であり、さらに低反射

膜面側からの垂直入射光に対する可視光反射率が4%以下であり、前記低反射膜面側からの60°入射光に対する可視光反射率が9%以下であり、前記ガラス板側から

の垂直入射光に対する可視光反射率が7%以下である。
 【0076】以上のように、本発明の第3実施形態の低反射ガラス板は、優れた可視光透過率を有しながら、垂直入射光に対する反射防止機能のみならず、斜め入射光に対しても反射防止機能を有した低反射ガラス板である。またさらに、耐熱性をも兼ね備えた低反射ガラス板である。酸素遮断膜6を、ガラス基板2と光吸収膜3の間に設けているので、加熱時におけるガラス基板2からの酸素も遮断することができる。

【0077】上述した第1実施形態から第3実施形態に示した結果から、以下のことが把握できる。

【0078】まず、光吸収膜について述べる。NiSiON膜、SiC膜、SiCON膜、およびTiの窒化物からなる光吸収膜を用いることによって、72%以上の可視光透過率と、裏面反射の影響を押さえた反射防止機能を併せて実現することができる。

【0079】さらに光吸収膜の n_i と k_i を、それぞれ、 $1.6 \leq n_i \leq 3.5$ 、 $0.3 \leq k_i \leq 2.0$ の範囲とし、光吸収膜の幾何学的な膜厚 d_i を、 $3 \text{ nm} \leq d_i \leq 20 \text{ nm}$ 、とすることによって、優れた可視光透過率を有しながら、さらに裏面反射の影響を押さえた反射防止機能を併せて実現することができる。

【0080】なお、 d_i については、 d_i が3nm未満であると、膜の光吸収量が小さくなってしまい、ガラス板の裏面（反射防止膜形成面の反対側）から膜面側に来る反射光強度が小さくすることができない。逆に d_i が20nmを超えてしまうと、可視光透過率が低くなってしま

【0081】つぎに、 $n_n = 2.0 \sim 2.5$ の高屈折率 *

* 膜と、 $n_t = 1.44 \sim 1.48$ の低屈折率膜からなる光学多層膜は、それぞれの幾何学的膜厚 d_n 、 d_t を、 $d_n = 60 \sim 150 \text{ nm}$ と $d_t = 85 \sim 110 \text{ nm}$ とし、さらに上記光吸収膜と組み合わせることによって、垂直入射光と斜め入射光に対する可視光反射率を低減することが可能となる。

【0082】また、酸素遮断膜として、SiN膜を用いることにより、約630℃の加熱工程に耐えうる低反射ガラス板とすることができる。さらに、本発明の第2および3実施形態からわかるように、本発明において、耐熱性を付与する酸素遮断膜の厚みについて、特に20nm以下などという制限はない。したがって、酸素遮断膜の厚みを増すことによって、耐熱性をさらに向上することが可能である。

【0083】酸素遮断膜の酸素遮断性能からいうと、窒化珪素膜が優れている。しかし、酸窒化珪素膜でもその目的を達成しうる。酸窒化珪素膜を、 $\text{SiN}_x\text{O}_{1-x}$ と表わしたとき、Xの値は大きいほど、酸素遮断性能が大きくなるので、好ましい。Xが0.6未満であると、酸素遮断膜としての酸素遮断性能を満足しない。また、この組成の範囲ではSiNO膜の光学定数の変化は、反射特性を左右しないことを確認している。

【0084】（比較例）上述した実施例1～6までの低反射ガラス板の耐熱性を調べるために、焼成炉で630℃で10分間焼成し、比較例1～6とした。その結果を表8に示す。

【0085】

【表8】

比較例	透過率 Tvis(%)	膜面側反射率 Rfvis(%)0°	膜面側反射率 Rfvis(%)60°	ガラス面側反射率 Rqvis(%)0°
1	80.5	5.5	11.2	8.5
2	81.9	5.8	12.3	8.3
3	79.9	5.3	10.8	8.1
4	81.3	5.5	12.9	8.2
5	82.1	5.9	12.3	8.6
6	83.0	5.3	12.7	8.4

【0086】これらの比較例では、酸素遮断膜を有しないので、光吸収膜が酸化されてしまい、光吸収能が低下してしまっている。したがって、可視光透過率は約6%上昇している。さらに、膜面の垂直入射光に対する可視光反射率は、1.4～2.0%上昇し、すべて5%を上回っている。また、膜面の60°入射光に対する可視光反射率も、2.0～3.8%上昇し、12%を超えるものが多くなっている。さらに、ガラス板側の垂直入射光に対する可視光反射率も、1.5～2.3%上昇し、い

ずれも8%を超えている。以上の比較例は、優れた可視光透過率を有しているが、垂直入射光および斜め入射光に対する反射防止機能は十分ではなかった。

【0087】ところで、以上の実施例および比較例では、各膜をスパッタリング法によって形成したが、これに限られることなく、蒸着法によって形成してもよい。

【0088】なお以上の実施例では、吸収膜の上に設ける光学多層膜として、高屈折率膜と低屈折率膜の2層による例であったが、これの代わりに3層以上の光学多層

膜を利用することも可能である。一般にN層多層膜では、N個の波長で反射率を0にすることができるので、層数を増やすことによって反射防止の効果を高めることができる。

【0089】しかしながら、上述した「薄膜ハンドブック」にも指摘されているように、多層膜になるほど小さい入射角度で反射率が增大し始めるために、3層以上の光学多層膜を利用することは必ずしも得策でない。また、3層以上多層膜を成膜することは工程が増え、コスト上昇にもつながるので、あまり好ましいことではな

く、2層による構成がより好ましい。

【0090】（応用形態）つぎに本発明の応用形態としての、合わせガラスについて説明する（図4参照）。

【0091】（応用例1）まず、上述した実施例1～6

の低反射ガラス板を用いる場合は、酸素遮断膜を有しないので、耐熱性に欠ける。したがって、低反射膜を形成した後に、加熱することができない。

【0092】そこでまず、所望のサイズに切断し端面を研磨加工した2枚のガラス板2、2'を用意した。この2枚のガラス板をリング型にセットし、加熱炉で曲げ加工を施した。さらに熱可塑性の中間膜7として、ポリビニルブチラル（PVB）膜を挟み込み、オートクレーブで接着して、合わせガラス板40とした（図4参照）。

【0093】つぎに、この合わせガラス板の室内側面に、上述したスパッタリング法により、光吸収膜3、高屈折率膜4、および低屈折率膜5を順次積層した低反射膜10を形成し、車両用低反射合わせガラス板40を作製した。

【0094】（応用例2）つぎに、上述した実施例7～15の低反射ガラス板を用いる場合は、酸素遮断膜を設けているので、耐熱性を有している。したがって、低反射膜を形成した後に、加熱することができる。

【0095】そこでまず、上述したスパッタリング法により、ガラス基板2上に光吸収膜3、酸素遮断膜6、高屈折率膜4、および低屈折率膜5を順次積層し、低反射ガラス板1を作製した。またさらに、ガラス基板2と光吸収膜3との間に、酸素遮断膜6を設けてもよい。

【0096】つづいて、この低反射ガラス板を所望のサイズに切断し端面を研磨加工した。さらに別の通常のガラス板2'を用意し、所望のサイズに切断し端面を研磨加工した。この2枚のガラス板2、2'をリング型にセットし、加熱炉で曲げ加工を施した。さらに中間膜7としてPVB膜を挟み込み、オートクレーブで接着して、車両用低反射合わせガラス板40を作製した。

【0097】応用例1、2で作製した車両用低反射合わせガラス板40を、実際の車両のウインドシールドに組み込んで、反射防止の効果の確認をした。なおいずれの合わせガラス板もその可視光透過率は、70%以上であった。その結果、この合わせガラス板40は、垂直方向

のみならず、斜め方向の反射が十分に押さえられており、写り込みは目障りとなるレベルではなかった。また、可視光透過率もウインドシールドとしての規格を満足するものであった。

【0098】さらに以上の開示から、以下の発明も把握することができる。ガラス板の一方の主面上に、光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜を有する低反射ガラス板において、前記光吸収膜は、NiSiON（ニッケルシリサイドの酸化化物）、SiC（炭化珪素）、SiCON（炭化珪素の酸化化物）、TaやNbの窒化物あるいは酸化化物、およびTiやZrの酸化化物のうちのいずれかの材料を主成分とする膜であることを特徴とする低反射ガラス板。

【0099】

【発明の効果】以上説明してきたように本発明は、ガラス板の一方の主面上に、光吸収膜、高屈折率膜、および低屈折率膜を順次積層した低反射膜を有する低反射ガラス板において、前記光吸収膜は金属化合物よりなり、前記高屈折率膜はその屈折率 n_h と幾何学的膜厚 d_h が、 $n_h = 2.0 \sim 2.5$ 、 $d_h = 60 \sim 150 \text{ nm}$ であり、前記低屈折率膜はその屈折率 n_l と幾何学的膜厚 d_l が、 $n_l = 1.44 \sim 1.48$ 、 $d_l = 85 \sim 110 \text{ nm}$ とした低反射ガラス板であるので、前記低反射膜面側からの垂直入射光に対する可視光反射率が5%以下、前記低反射膜面側からの60°入射光（垂直を0°としたときの角度）に対する可視光反射率が12%以下、前記ガラス板側からの垂直入射光に対する可視光反射率が10%以下となり、垂直入射光と斜め入射光に対する可視光反射率を低減することが可能な低反射ガラス板である。

【0100】また請求項2の低反射ガラス板においては、請求項1の効果に加えて、前記光吸収膜の複素屈折率を $N_1 = n_1 - i \cdot k_1$ （ n_1 は屈折率の実数部、 k_1 は屈折率の虚数部で消衰係数を表わす）と表記したとき、波長550nmにおける n_1 と k_1 が、 $1.6 \leq n_1 \leq 3.5$ 、 $0.3 \leq k_1 \leq 2.0$ 、でありかつ、前記光吸収膜の幾何学的な膜厚 d_1 を、 $3 \text{ nm} \leq d_1 \leq 20 \text{ nm}$ としたので、高い可視光透過率を保ちつつ低反射性能を付与した低反射ガラス板である。

【0101】さらに請求項3の低反射ガラス板においては、請求項1または2の効果に加えて、前記光吸収膜を、NiSiON（ニッケルシリサイドの酸化化物）、SiC（炭化珪素）、SiCON（炭化珪素の酸化化物）、およびTi、Zr、Hf、Ta、Nbの窒化物あるいは酸化化物のうちのいずれかの材料を主成分とする膜で構成したので、良好な可視光透過率を有する低反射ガラス板である。

【0102】また請求項4の低反射ガラス板においては、請求項1から3の効果に加えて、可視光透過率を70%以上としたので、例えば自動車のウインドシールド用のガラス板に供することのできる低反射ガラス板であ

る。

【0103】さらに請求項5の低反射ガラス板においては、請求項1から3の効果に加えて、前記光吸収膜と前記高屈折率膜の間に、さらに酸素遮断性能を有する膜を設けたので、前記光吸収膜の酸化を防ぐことができ、耐熱性に優れた低反射ガラス板である。

【0104】また請求項6の低反射ガラス板においては、請求項5の効果に加えて、前記ガラス板と前記光吸収膜の間に、さらに酸素遮断性能を有する膜を設けたので、さらに前記光吸収膜の酸化を防ぐことができ、耐熱性に優れた低反射ガラス板である。

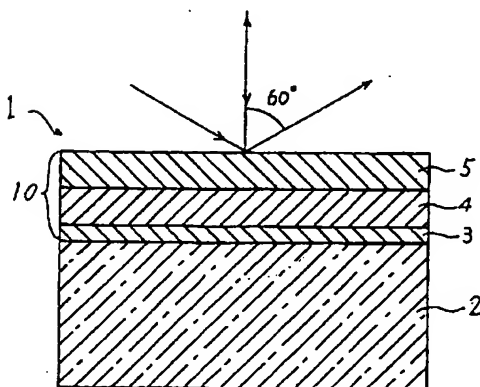
【0105】さらに請求項7の低反射ガラス板においては、請求項5と6の効果に加えて、前記酸素遮断性能を有する膜は、主成分として窒化珪素からなる、あるいは $\text{SiN}_x\text{O}_{1-x}$ と表わされる酸窒化珪素からなり、前記 x の値を $0.6 \leq x < 1.0$ としたので、大気あるいはガラス板から光吸収膜への酸素の進入を極めて低く抑えることができるため、曲げ工程や強化工程などの加熱工程に耐えうる耐熱性を有した低反射ガラス板である。

【0106】また請求項8の低反射ガラス板においては、請求項1から3の効果に加えて、前記高屈折率膜は、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化錫から選ばれた材料を少なくとも1種以上を主成分とする膜としたので、化学的耐久性（耐薬品性）あるいは機械的耐久性（耐擦傷性）を有した低反射ガラス板である。

【0107】さらに請求項9の低反射ガラス板においては、請求項1から3の効果に加えて、前記低屈折率膜は、酸化珪素を主成分とする膜としたので、化学的、機械的耐久性に優れた低反射ガラス板である。

*

【図1】



*【0108】また以上の低反射ガラス板を用いた合わせガラス板として、請求項1から9いずれかに記載の低反射ガラス板の他方の面と、前記ガラス板と別の透明ガラス板を、熱可塑性樹脂製中間膜で接着した車両用低反射合わせガラス板で、該合わせガラス板の可視光透過率が70%以上であり、低反射膜の形成面を車両の室内側としたので、斜め入射光に対しても優れた低反射機能と、良好な可視光透過率を有し、さらに耐久性に優れた車両用低反射合わせガラス板である。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態を説明する断面図である。

【図2】本発明の第2実施形態を説明する断面図である。

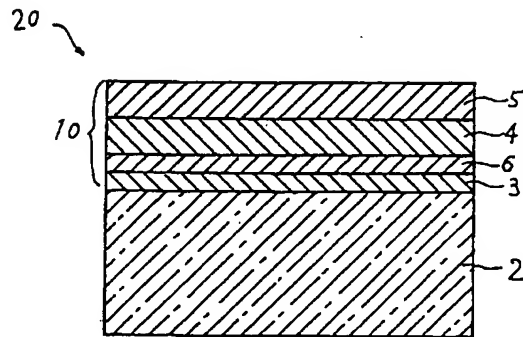
【図3】本発明の第3実施形態を説明する断面図である。

【図4】本発明の応用実施形態を説明する断面図である。

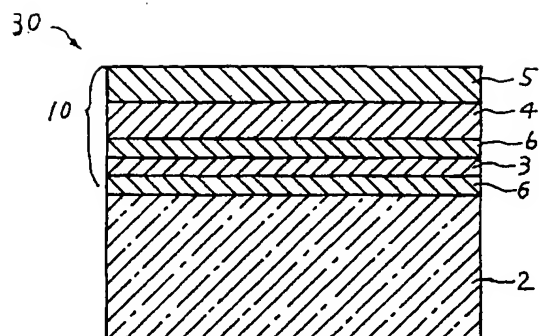
【符号の説明】

- 20 1, 20, 30 : 低反射ガラス板、
2, 2' : ガラス基板、
3 : 光吸収膜、
4 : 高屈折率膜、
5 : 低屈折率膜、
6 : 酸素遮断膜、
7 : 中間膜、
10 : 低反射膜、
40 : 低反射ガラス板を用いた合わせガラス板、

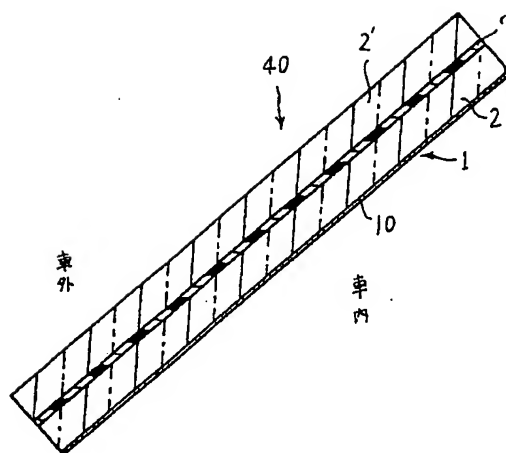
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 新井 大介
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA06 AA07 BB02 CC03 CC06
CC14 DD04 EE00
4G059 AA01 AB19 AC04 AC09 AC18
GA02 GA04 GA12
4G061 AA02 AA20 BA02 CB05 CD03
CD19 DA38